

84:35204 Ultraviolet light-absorbing agents. Hotta, Seiji; Kondo, Yutaka (Sumitomo Chemical Co., Ltd., Japan). Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 50121178 19750922 Showa, 8 pp. (Japanese). CODEN: JKXXAF. APPLICATION: JP 1974-28884 19740312.

GI For diagram(s), see printed CA Issue.

AB Cationic benzotriazoles I [X = H, halogen, or alkoxy; Y = direct linkage, O, or NR (R = H, alkyl, cyclohexyl or benzyl); W = alkylene, alkenylene, aralkylene, phenylene, or heteroallylene, and contg. O, NR, NRCO, or COO; Z = H, halogen, or alkyl; Q+ = quaternary ammonium group; A- = anion; m = 1 or 2; n = 0 or 1] with uv-absorbing properties were synthesized. I prevented the sensitivity of org. compds. in various products such as cosmetics, fibers, foods etc. Thus, a cosmetic contained white ceresin wax 5, white petrolatum 22, white mineral oil 19.5, anhyd. lanolin 1.5, II [57579-95-0] 2, H2O 36 and perfume 0.5 part.

IT 57579-83-6P 57579-87-0P 57579-88-1P

57579-89-2P 57579-90-5P 57579-91-6P

57579-95-0P 57579-97-2P 57579-99-4P

57580-00-4P 57580-04-8P 57580-06-0P

57580-08-2P 57580-09-3P 57580-10-6P

57580-11-7P 57580-12-8P 57580-13-9P

57580-15-1P 57580-16-2P 57580-17-3P

57588-32-6P 57639-65-3P

RL: PREP (Preparation)

(prepn. of, as uv light stabilizer)

RN 57579-83-6 HCA

CN Ethanaminium, 2-[[4-(2H-benzotriazol-2-yl)-3-hydroxyphenyl]amino]-N,N,N-trimethyl-2-oxo-, chloride (9CI) (CA INDEX NAME)



特許 (2)

昭和 49 年 12 日

特許庁長官 斎藤英雄 殿

1. 発明の名称

紫外線吸収剤

2. 発明者

住所 大阪府大阪市上本町 37 番の 43
氏名 堀田 龍司 (ほか / 名)

3. 特許出願人

代表住所 大阪市東区北浜 5 丁目 15 番地
名称 (209) 住友化学工業株式会社 (ほか / 名)
代表者 長谷川 周重

4. 代理人

住所 大阪市東区北浜 5 丁目 15 番地
住友化学工業株式会社内
氏名 弁理士 (5819) 澤浦 雪男

49-028884

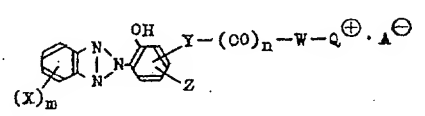
明 細 書

1. 発明の名称

紫外線吸収剤

2. 特許請求の範囲

一般式



(式中、X は水素原子、ハロゲン原子またはアルコキシ基、Y は直接結合、-O- または -NR- 基、W は置換または未置換のアルキレン、アルケニレン、アラルキレン、フェニレンもしくはヘテロアリーレン基であり、場合によりこれらは -O-、-NR-、-NRCO- もしくは -COO- 基を含んでもよい、また末端についていてもよい。Z は水素原子、ハロゲン原子またはアルキル基、 Q^{\oplus} は第 4 級窒素原子を有する基、 A^{\ominus} はアニオンを表わす。但し、R は水素原子、低級アルキル基、シクロヘキシル基またはベンジル基を表わす。m は

① 日本国特許庁

公開特許公報

① 特開昭 50-121178

④ 公開日 昭 50. (1975) 9. 22

② 特願昭 49-28884

② 出願日 昭 49. (1974) 3. 12

審査請求 有 (全 8 頁)

庁内整理番号 6617 44
7229 4A 6580 49
6692 48
6464 47

⑤ 日本分類

13(9)C3
25(11)A296
48 D922.1
31 B0
34 A01

⑤ Int. Cl?

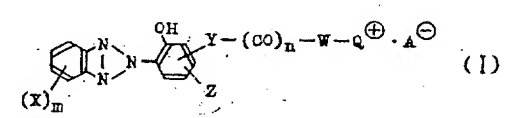
C09K 15/30//
C08K 5/34
D06M 13/34
A61K 7/42
A23L 3/34
G03C 7/26

/ または 2、n は 0 または / の整数を表わす。

にて示されるカチオン型トリアゾール化合物を有効成分として含有することを特徴とする紫外線吸収剤。

3. 発明の詳細な説明

本発明は一般式 (I)



(式中、X は水素原子、ハロゲン原子またはアルコキシ基、Y は直接結合、-O- または -NR- 基、W は置換または未置換のアルキレン、アルケニレン、アラルキレン、フェニレンもしくはヘテロアリーレン基であり、場合によりこれらは -O-、-NR-、-NRCO- もしくは -COO- 基を含んでもよい、また末端についていてもよい。Z は水素原子、ハロゲン原子またはアルキル基、 Q^{\oplus} は第 4 級窒素原子を有する基、 A^{\ominus} はアニオンを表わす。ただし、R は水素原子、低級アルキル基、シク

ロヘキシル基またはベンジル基を表わす。 m は1または2、 n は0または1の整数を表わす。)

にて示されるカチオン型トリアゾール化合物を有効成分として含有する紫外線吸収剤に関するものである。

本発明の有効成分は一般式(I)にて表わされる新規な ν -トリアゾール化合物(1, 2, 3-トリアゾール化合物)であり、感光性の有機物質を紫外部の光の有害な作用から保護する為の紫外線吸収剤として極めて有用である。

さて、縮合 ν -トリアゾール類、特にベンゾトリアゾール化合物は既に多数紫外線吸収剤として知られており、一部では商品化されている。しかし、あるものは紫外線吸収能が低いとか耐光性が悪いとか、また着色があるため、被保護材料に着色汚染を生ぜしめるとか、さらに熱安定性、昇華性または有機物質に対する相溶性や親和性が低いとかで、必ずしも満足すべき効果が得られていないのが実情である。

(3)

一般式(I)の化合物を有効成分とする本発明の紫外線吸収剤を有機物質に適用するには従来知られている一般的な方法をそのまま用いることができる。

例えば、セルロース、羊毛、ナイロン、ポリエステル、特にポリアクリロニトリルなどの糸状あるいは布状の有機材質に対して浸染法もしくは捺染法などの水溶性染料と同様な染色法を準用することができる外、これらの精練、染色、仕上げ加工等の如き工程時に、漂白剤、染料、仕上げ加工剤等と混合して染着または付着させることができる。

さらに、一般にあらゆる有機高分子材料に対して用いることができるが、特に全合成重合体例えば付加重合体特にエチレン状二重結合を持った化合物の重合体例えばポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ステロールの重合体、ジエンの重合体、およびこれらの共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアクリル化合物特にポリメチルメタクリレートまたはポリアクリ

本発明者らは、種々研究・検討の結果、一般式(I)で示されるカチオン基を有するベンゾトリアゾール化合物が特に有用な性質を有することを見出し、本発明を完成するに至った。

一般式(I)の化合物は紫外部の光(300~400 μ)のうち特に有機物質を劣化または破壊する310~380 μ の波長の光を効率よく吸収するが、400 μ 以上の光は全く吸収しないすぐれた特性を有しているため、紫外線からの保護作用が強くかつ着色が著しく少ない。

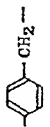
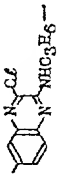
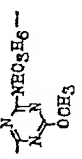

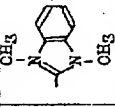



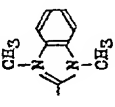
従って、本化合物の使用量は被保護物に対して0.001%重量の極少量で充分有効であるのみならず、多量の使用に際しては、被保護物に対して着色汚染等を生ぜしめないというすぐれた性質をもつ。さらに本発明化合物の他の特徴は一般には水にきわめてよく溶解し、糸状または布状の被保護物質に水溶液中よりよく染着し、洗濯あるいは摩擦などの物理的作用によっても脱落せず、効果を持続的に有していることである。

(4)

ロニトリル、更に縮合重合体例えばポリエチレングリコールテレフタレートのようなポリエステル、または例えばポリプロラクタムのようなポリアミド、または混合重合体例えばポリエステル樹脂すなわちステロールまたはメチルメタクリレートのようなオレフィンと不飽和ポリエステルとの付加共重合体、更に天然重合体またはその合成変性物例えばセルロース、セルロースエステル、セルロースエーテルおよびタンバクなどに対してすぐれた効果がある。この分子量は重合体によって1000~数100万の間にあってもよい。本発明のトリアゾール化合物のどれら重合体への適用は、重合体の種類によって該化合物の少なくとも1種と場合によっては更に例えば軟化剤、酸化防止剤、熱安定剤および顔料のような添加剤とを成形前または成形中に常法によって融解状態において粉体混和するか、または重合反応前に相当する単量体の中に該化合物を溶解するか(この場合に該化合物は単量体と反応しないものとする)、または重合体お

№	X	Z	Y	n	W	Q	A	λ_{\max} (mμ)
21	H	H	4'-O-	0	-O ₂ CNHC ₂ H ₄ -	N(C ₂ H ₅) ₂ CH ₃	Cl	333
22	"	"	"	"	-O ₂ H ₄ CONHC ₃ H ₆ -	-N(CH ₃) ₃	"	334
23	"	"	"	"	-O ₂ COO-O-C ₂ H ₄ -	N(C ₂ H ₅) ₂ CH ₃	"	333
24	"	"	"	"	-O ₂ H ₄ CONHC ₃ H ₆ -	"	ZnCl ₂	336
25	"	"	"	"	-O ₂ H ₄ -O-C ₂ H ₄ -	N(CH ₃) ₃	Cl	336
26	"	"	"	"	-O ₂ H ₄ SO ₂ NHC ₃ H ₆ -	"	"	335
27	"	"	5'-直接	/	-NHC ₃ H ₆ -	"	"	325
28	5-OCH ₃	"	"	"	-O-C ₂ H ₄ -	N(C ₂ H ₅) ₂ CH ₃	CH ₃ SO ₄	320
29	5-OH	"	4'-NH-	"	-CH ₂ -	N(CH ₃) ₃	Cl	330
30	4,6-OH	"	"	"	"	"	"	331

(/ /)

№	X	Z	Y	n	W	Q	A	λ_{\max} (mμ)
11	H	H	4'-NH-	/		N(CH ₃) ₃	Cl	323
12	"	"	"	"		N(C ₂ H ₅) ₂ CH ₃	CH ₃ SO ₄	322
13	"	"	"	"		N(CH ₃) ₃		321
14	"	"	"	0	-O ₂ H ₄ CONHC ₂ H ₄ -	N(C ₂ H ₅) ₂ CH ₃	CH ₃ SO ₄	342
15	"	"	"	"	-O ₂ H ₄ -	N(C ₂ H ₅) ₂ CH ₃	Br	343
16	"	"	"	"	"		Cl	343
17	"	"	"	/	-CH ₂ -	"	"	327
18	"	"	"	"		N(CH ₃) ₃	CH ₃ SO ₄	321
19	"	"	"	"	-CH ₂ - 	"	"	324
20	"	"	"	"	-CH=CH-  -CH=CH-		Cl	323

(ただし、 $-C_2H_4-$ は $-CH_2OH_2-$ を、 $-O_3H_6-$ は $-CH_2CH_2CH_2-$ を表わす。)

以下に上記表に記載した化合物のうちの代表例について、参考例として合成法を説明する。

参考例1 化合物3の化合物の合成例

2-(2-ヒドロキシ-4-アミノフェニル)ベンゾトリアゾール11.3部をクロルベンゼン100部に溶解し、100°Cでクロルアセチルクロライド6.2部を徐々に滴下し、さらに95~100°Cで5時間反応させる。冷却後析出する結晶を濾別して2-(2-ヒドロキシ-4-クロルアセトアミドフェニル)ベンゾトリアゾールの淡黄色結晶13.2部を得た。収率87%、融点213~215°C

かくして得られた2-(2-ヒドロキシ-4-クロルアセトアミドフェニル)ベンゾトリアゾール12部をイソブタノール72部に加え、さらにピリジン4.8部を加えて、90°Cで10時間反応させる。冷却後、濾別すれば、次式で示される化合物3の化合物13.6部を

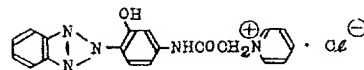
(12)

を得た。収率89%、融点193~194°C

かくして得られた2-[2-ヒドロキシ-4-(3-カルボキシプロポキシ)フェニル]ベンゾトリアゾール17.2部と炭酸ナトリウム12.5部とを混合し、さらに塩化チオニル62.5部を加えて、70~80°Cで2時間かきまぜる。ついで過剰の塩化チオニルを蒸留して追い出し、残渣にベンゼン300部を加え、酸クロリドを溶解する。不溶物を濾別して後濾液に、3-ジエチルアミノプロピルアミン5.9部を滴下して加え、室温下3時間かきまぜる。油状物が分離したら、上澄のベンゼン層を取り除き、アセトン50部を加えて溶解する。硫酸ジメチル7.3部を滴下し、還流下3時間かきまぜる。アセトンを留去後、残渣に水500部を加えて溶解し、塩化亜鉛50部を投入すれば、結晶が析出する。これを濾別して次式で示される化合物24の化合物の淡黄色結晶13.5部を得た。

(14)

得る。収率89.5%、融点116~120°C



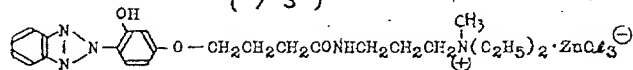
λ_{max} 326 mμ (0.05%酢酸水溶液)

なお、出発原料に用いた2-(2-ヒドロキシ-4-アミノフェニル)ベンゾトリアゾールは特公昭40-20388号公報に記載の方法に準じて合成した。

参考例2 化合物24の化合物の合成例

2-(2,4-ジヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール11.4部をトルエン50部に加え、次いで50%水酸化ナトリウム水溶液5.2部を滴下する。還流脱水後、減圧下濃縮乾固する。ついでγ-ブチロラクトン4.5部を加え窒素ガス気流下、200~210°Cで5時間反応させる。ついでエタノール300部を用いて再結晶を行えば、2-[2-ヒドロキシ-4-(3-カルボキシプロポキシ)フェニル]ベンゾトリアゾールの白色結晶14部

(13)



λ_{max} 336 mμ (メタノール)

なお、出発原料として用いた2-(2,4-ジヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾールは特公昭42-4786号公報に記載の方法に準じて合成した。

以下実施例によって本発明を具体的に説明する。

実施例1

前記の紫外線吸収剤16/をポリアクリロニトリル繊維布に対して0.5%用い、浴比1:50、温度100°C、時間40分の条件でポリアクリロニトリル繊維布を処理し、次いでソーピング、水洗、乾燥した。分光光度計で測定したところ、紫外線吸収剤処理した試験布は300~370 mμの領域を完全に吸収していることがわかり、処理していない布にくらべて布自体の耐光性が向上した。

(15)

実施例 2

O.I. ベーシックレッド / 5 を 0.1 部、前記紫外線吸収剤 2 を 0.5 部それぞれポリアクリロニトリル繊維布に対して用い、浴比 / : 50、温度 100°C、時間 40 分の条件で布を処理し、次いでソーピング、水洗、乾燥した。本化合物を用いない場合に比較して染色物の耐光性を著しく向上させた。

紫外線吸収剤 2 のかわりに 3、4、24、25、29 あるいは 30 を用いれば同様に染色物の耐光性を著しく向上させることができた。結果を表 - 1 に示す。

表 - 1

剤	耐 光 性 (カーボンアーク灯法 40 時間)
無 添 加	3 - 4 級
2	4 - 5
3	"
4	"
24	"
25	"
29	"
30	"

(16)

メーター中で 1000 時間露出し、そのもろさに関して試験したところ、表 - 2 の結果を得た。

表 - 2

紫外線吸収剤	折り曲げに関する フィルムの具合
紫外線吸収剤 9 の本化合物を含有するもの	折り曲げることができる
紫外線吸収剤 28 の本化合物を含有するもの	"
含有しないもの	も ろ い

また、このフィルムは上述した露出時間の間中、ほんのわずかの透過の損失しか示さなかった。

実施例 5

メタクリル酸メチルエステル 100 部、紫外線吸収剤 13 または 23 を 0.5 部および過酸化ラウロイル 0.2 部を混合し、50 ~

(18)

実施例 3

前記 5 または 6 で示される化合物は水に易溶で特に親水性有機質例えば毛類、繊維素類に対して親和性をもち且つこれらを染色する染料、顔料、螢光増白剤或いは仕上げ加工剤とまぜまたは併用して有機質材料のみならず上述の加工処理剤の耐光性を向上させることができた。また製紙工場でホレンダー内にまたはサイジングプレス工程中に材料に対し 0.05 部程度本化合物を水に溶かして用いれば本化合物を用いない場合に比較して長期間変色しない紙を製することができた。

実施例 4

グルコース / 単位につき平均 2.5 のアセトキシ基を有するアセチルセルロース / 5 および紫外線吸収剤 9 または 28 を 0.3 部、ジブチルフタレート 2.0 部およびアセトン 82.7 部の溶液をガラス板上でフィルムに成型する。

この厚さ 0.04 mm のフィルムをフェードオ

(17)

70°C で重合して厚さ 2 mm のシートを作る。

該シートは無色の紫外線フィルターとして使用することができた。

実施例 6

紫外線吸収剤 22 の化合物をポリ塩化ビニール (軟) に対し 0.01 部使用してこの樹脂と共に熱混合ロールにかけ 150°C にてよく混和する。次に型に入れたまたは圧延或いは射出機により所望の如く成型した。上式の化合物を入れない場合と比較して遙かに安定で変色等の恐れがなかった。即ち上述のようにして製したフィルム、および何等の化合物をも添加せずして製したフィルムをフェードメーター中で 300 時間および 900 時間露光し露光前後の外観を試験したところ次表のような結果を得た。

使用した化合物名	露光後のフィルムの色	
	300 時間	900 時間
本発明の 22 化合物	変化なし	変化なし
空 試 験	深い茶褐色となる	深い黒褐色となる

(19)

また上述の混和の際要すれば可ぞ剤、安定剤または他の一般紫外線吸収剤、或いは顔料類、着色剤、若しくは螢光増白剤等を加えることもできる。

実施例 7

ポリエチレン 100部 (密度 0.917) および紫外線吸収剤 Ⅷ 7 または Ⅷ 8 を 1部 および 3- (3, 5-ジターシャリブチルー4-ヒドロキシフェニル) -プロピオン酸オクタデシルエステル 0.5部 を 180°C で均一に混合する。得られた塊を次に 165°C で圧して厚さ 1mm のシートにする。このシートは添加剤を含有しないものより風雨にさらした場合、もろくなる傾向は非常に少なかった。

実施例 8

ポリプロピレン (密度 0.96) 100部、紫外線吸収剤 Ⅷ 10 または Ⅷ 7 を 1部、ビス- (5-ターシャリブチルー4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル) -硫化物 0.2部、ジラウリルチオジプロピオン酸 0.2部 および

(20)

酢酸セルロース (50% 酢酸含有)	15 (重量)部
フタル酸ジメチルグリコール	10 (重量)部
紫外線吸収剤 Ⅷ 2	2.0 (重量)部
メチルアルコール	5 (重量)部
トルエン	10 (重量)部
酢酸エチル	50 (重量)部

木の天然の黄変がこのラッカーにより防止された。

実施例 11

化粧用目的のための紫外線吸収剤は次のようにして用いられた。

白色セレンソール	5 部
白色ワセリン	22 部
白色 鉱 油	19.5 部
無水ラノリン	1.5 部
紫外線吸収剤 Ⅷ 12 (または Ⅷ 26)	2 部
水	36 部
香 料	0.5 部

セレンソール、ワセリンおよびラノリンを一箱に融かし、該溶融物に紫外線吸収剤を溶解さ

(22)

トリオクタデシル亜磷酸塩 0.2部 を 220°C で均一に混合する。このようにして得られた塊を 180°C で圧して厚さ 1mm のシートを作る。

上記紫外線吸収剤はこの処理によっても熱分解、昇華することなく、紫外線や酸素に対して強力に耐えうるシートを与えた。

実施例 9

粒状ポリスチレン 100部 および紫外線吸収剤 Ⅷ 11 または Ⅷ 16 を 0.3部 および 2, 4, 6-トリターシャリブチルフェノール 0.1部 を乾燥状態で混合し、射出成形機から厚さ 2mm のシートを作る。

得られたシートをキセノンランプに 1000 時間露出し、黄色化の度合を観察した。

本吸収剤を含有するフィルムはこの露出に際して全く黄変化を生じなかった。

実施例 10

漂白したカエデの化粧板を次に示す組成の木のためのラッカーで塗る。

(21)

せる。次に 70°C で鉱油を加えその後水を同量で攪拌する。温度が 50°C 以下に下がるまで攪拌を続け、香料を加える。この紫外線吸収剤は化粧品に配合して性能が良好であった。

実施例 12

粒状にしたポリカプロラクタム 100部 および紫外線吸収剤 Ⅷ 15 または 27、1部 をオートクレーブ中で空気を除きながら 225°C で溶融する。溶融物を真空圧によりダイを通して押出す。

得られた単一の塊は紫外光線を吸収し、紫外線不透過性充填物質を製造するために使用することができる。

ポリカプロラクタムの代わりにポリヘキサメチレンアジバミドを使用すればまた紫外線不透過性物質が得られる。

実施例 13

トリアゾール化合物 Ⅷ 4 または Ⅷ 21 の微粉末をポリエステル用分散染料に対し 5%

(23)

まぜて常法に従いテトロン布を染色した。本化合物を入れないで染色した場合に比較して染色物の耐光度が1～2級向上した。

一方、本化合物を常法に従って界面活性剤を用いて水分散液となし、染色の際に適宜加えても同様な効果が得られた。同様または類似の方法を他の合成繊維類の染色の際各種の染料、顔料等とまぜまたは併用して染色物の耐光性を向上せしめることができる。

実施例14

紫外線吸収剤A6/8、A6/9またはA620をポリアクリロニトリル繊維に対し0.03%を用い浴比1:30、温度95～100℃、時間60分の条件で繊維を処理し次にソーピング、水洗、乾そうした。本化合物を用いない場合に比較して繊維自体の耐光性を著しく向上させた。またこの処理の際、染料または蛍光増白剤または亜塩素酸ソーダの如き酸化剤等と併用することもでき、染料または蛍光増白剤の耐光度も1～2級向上する。

(24完)

特開 昭50-121178(8)

5. 添付書類の目録

- | | |
|-------------|----------|
| (1) 明細書 | 1 通 24 頁 |
| (2) 委任状 | 1 通 |
| (3) 出願審査請求書 | 1 通 |
| (4) 代表者選定証 | 1 通 |

男
大
印
留
書

6. 前記以外の発明者、特許出願人または代理人

(1) 発明者

住所 東京都世田谷区経堂5丁目37番3号
氏名 近 藤 豊

(2) 特許出願人

住所 東京都世田谷区経堂5丁目38番5号
名称 興同業品株式会社
代表者 中 村 英 一